

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWES**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40187-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09704	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/10/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 29 JAN 2002

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

714


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40187-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09704	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D53/14		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Doolan, G Tel. Nr. +31 70 340 3736



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 04/10/2001 mit Schreiben vom 02/10/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09704

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

V.

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US4336233A

D2: US5348714A

D3: US4999031A

2. Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil er nicht neu ist.

D1 (Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 4, Zeile 10; Spalte 5, Zeilen 25-28; Anspruch 1) zeigt:

ein Verfahren zur Entfernen von COS, CO₂ und weiteren sauren Gasen aus Gasmischungen, z.B. Synthesegasen, wobei

die Gasmischung in einer Absorptionscolonne (1) mit einer Waschflüssigkeit in Kontakt gebracht wird, und wobei,

die Waschflüssigkeit aus einer wäßrigen Aminlösung besteht, die 1.5 bis 4.5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins, z.B. Methyldiethanolamin oder Triethanolamin (Spalte 3, Zeilen 45-46; Spalte 4, Zeilen 6-10), und bis 0.8 mol/l Piperazin (Spalte 3, Zeilen 19-2; Anspruch 1) enthält,

die von COS gereinigte Gasmischung und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander getrennt werden und aus der Absorptionscolonne abgeführt werden.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher nicht neu. Das Merkmal das die vollständig Entfernung von COS aus dem Fluidstrom betrifft, ist ein zu erreichendes Ergebnis (Richtlinien III-4.7).

Das Merkmal des Anspruchs 2 ist aus D1 bekannt (Spalte 3, Zeilen 19-2; Anspruch 1). Die Merkmale der Ansprüche 3-5 sind aus D1 bekannt (Beispiel 1). Das Merkmal des Anspruchs 6 ist aus D1 bekannt (Spalte 4, Zeile 6-10).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus
5 einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, der CO₂, COS und gegebenen-
falls weitere saure Gase, insbesondere H₂S oder Mercaptane,
als Verunreinigungen enthält, wobei man
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extrak-
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt
10 bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5
bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-
Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l wenigstens eines Aktivators ent-
hält, der ausgewählt ist unter Piperazin, Methyldiethanolamin und
Morpholin,
15 COS im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom
entfernt, und
den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und
die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und
aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
20
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Waschflüssigkeit 0,8 bis 1,7 mol/l und bevorzugt zwischen 0,8
und 1,2 mol/l des Aktivators enthält.
- 25 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit 20
bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin
verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
35
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Triethanolamin verwendet.

40

45

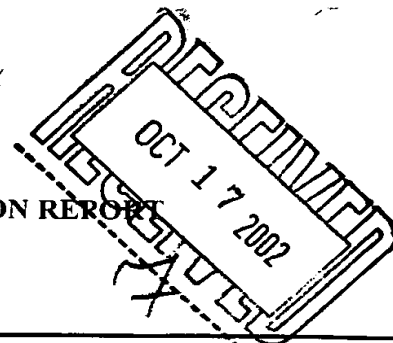
10108501
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)



Applicant's or agent's file reference M/40187-PCT		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP00/09704	International filing date (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 53/14		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 April 2001 (09.04.01)	Date of completion of this report 28 January 2002 (28.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09704

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

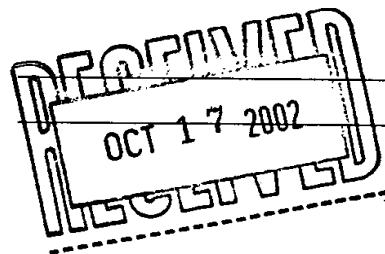
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-6, filed with the letter of 04 October 2001 (04.10.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09704

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: US-A-4 336 233

D2: US-A-5 348 714

D3: US-A-4 999 031.

2. The subject matter of Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 33(2) because it is not novel.

Document D1 (column 2, line 14-column 4, line 10; column 5, lines 25-28; Claim 1) shows:

a method for removing COS, CO₂ and other acid gases from gas mixtures such as synthesis gases, for example,

the gas mixture being brought into contact with a washing liquid in an absorption column (1), and

the washing liquid consisting of an aqueous amine solution, which contains 1.5 to 4.5 mol/l of an aliphatic alkanolamine, such as methyldiethanolamine

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09704

or triethanolamine (column 3, lines 45-46; column 4, lines 6-10) and up to 0.8 mol/l piperazine (column 3, lines 19-21; Claim 1),

the gas mixture purified of COS and the washing liquid charged with COS are separated from one another and carried away from the absorption column.

Therefore, the subject matter of Claim 1 is not novel. The feature pertaining to the complete removal of COS from the stream of fluid is a result to be achieved (PCT Guidelines, Chapter III-4.7).

The feature of Claim 2 is known from D1 (column 3, lines 19-21; Claim 1). The features of Claim 3-5 are known from D1 (Example 1). The feature of Claim 6 is known from D1 (column 4, lines 6-10).

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEBIETES

IPK 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 14 -Spalte 4, Zeile 10 ---	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 3, Absatz 4 -Seite 8, Absatz 3; Ansprüche 1,8 ---	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20. September 1994 (1994-09-20) Spalte 1, Zeile 14 -Spalte 1, Zeile 19 Spalte 4, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 59; Beispiele 5,6 --- -/--	1-7,9,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doolan, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 999 031 A (GERHARDT ET AL) 12. März 1991 (1991-03-12) Spalte 3, Zeile 31 -Spalte 3, Zeile 44 -----	9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/09704

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4336233 A	22-06-1982	DE 2551717 A AT 365942 B AT 854176 A BE 848483 A CA 1090098 A CS 219323 B ES 453391 A FR 2332049 A GB 1560905 A JP 1355979 C JP 52063171 A JP 61019286 B NL 7612855 A, B,	02-06-1977 25-02-1982 15-07-1981 18-05-1977 25-11-1980 25-03-1983 16-03-1978 17-06-1977 13-02-1980 24-12-1986 25-05-1977 16-05-1986 23-05-1977
WO 0066249 A	09-11-2000	NONE	
US 5348714 A	20-09-1994	FR 2631852 A FR 2631853 A FR 2640157 A US 5366709 A AT 103201 T DE 68914040 D DE 68914040 T EP 0348251 A ES 2054049 T WO 8911327 A JP 2504367 T JP 2925619 B RU 2040956 C US 5277885 A US 5209914 A DD 283777 A NO 932630 A	01-12-1989 01-12-1989 15-06-1990 22-11-1994 15-04-1994 28-04-1994 13-10-1994 27-12-1989 01-08-1994 30-11-1989 13-12-1990 28-07-1999 09-08-1995 11-01-1994 11-05-1993 24-10-1990 24-01-1994
US 4999031 A	12-03-1991	DE 3828227 A AT 81992 T CA 1320038 A DE 58902611 D EP 0359991 A ES 2036004 T JP 2111414 A JP 3091759 B NO 893322 A, B,	22-02-1990 15-11-1992 13-07-1993 10-12-1992 28-03-1990 01-05-1993 24-04-1990 25-09-2000 20-02-1990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) cited in the application column 2, line 14 -column 4, line 10	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9 November 2000 (2000-11-09) page 3, paragraph 4 -page 8, paragraph 3; claims 1,8	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) column 1, line 14 -column 1, line 19 column 4, line 17 -column 4, line 59; examples 5,6	1-7,9,10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

13/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doolan, G

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 June 2001 (14.06.01)	
International application No. PCT/EP00/09704	Applicant's or agent's file reference M/40187-PCT
International filing date (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
Applicant WAGNER, Rupert et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 09 April 2001 (09.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Charlotte ENGER

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

(4)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KINZEBACH, Werner
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Eing. 18. Jan. 2001

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 08 January 2001 (08.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/40187-PCT	
International application No. PCT/EP00/09704	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.	International filing date (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00) Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
05 Octo 1999 (05.10.99)	199 47 845.7	DE	20 Dece 2000 (20.12.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

G. Bähr

Telephone No. (41-22) 338.83.38

(5)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Eing. 20. April 2001

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference M/40187-PCT			
International application No. PCT/EP00/09704	International filing date (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
- AU, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
- AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU.
- The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 12 April 2001 (12.04.01) under No. WO 01/24912

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference M/40187-PCT	International application No. PCT/EP00/09704
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24912 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 53/14, C10L 3/10, B01D 11/04

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09704

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Oktober 2000 (04.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 845.7 5. Oktober 1999 (05.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGNER, Rupert [DE/DE]; Neubachstrasse 34, 67551 Worms (DE); HUGO, Randolph [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 7, 67246 Dirmstein (DE); HOLST, Thomas, S. [CA/CA]; 1740 24th Street S.W., Calgary, Alberta T3C 1J3 (CA).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING COS FROM A STREAM OF HYDROCARBON FLUID AND WASH LIQUID FOR USE IN A METHOD OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON COS AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFF-FLUIDSTROM UND WASCHFLÜSSIGKEIT ZUR VERWENDUNG IN DERARTIGEN VERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing COS from a stream of hydrocarbon fluid containing COS, in particular, from a stream of gas, such as for example, natural gas, synthesis gas from heavy oil or heavy residues or refinery gas, or from liquid or liquefied hydrocarbons, such as for example, LPG (Liquefied Petroleum Gas) or NGL (Natural Gas Liquids) and to a wash liquid for use in methods of this type. The stream of fluid is brought into direct contact with the inventive wash fluid in an absorption or extraction zone. Said wash fluid consists of an aqueous amine solution which contains 1.5 to 5 moles/l of an aliphatic alkanolamine having between 2 and 12 C atoms and 0.4 to 1.7 moles/l of a primary or secondary amine as the activator. Substantially all of the COS is removed from the stream of fluid using the inventive amine wash. The stream of fluid which has been substantially cleaned of COS and the wash fluid which is loaded with COS are subsequently separated from one another and both fluids are fed out of the absorption or extraction zone. The wash fluid can subsequently be regenerated in the known manner and can be fed back to the absorption or extraction zone.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren: Der Fluidstrom wird in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit der erfindungsgemässen Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS wird mit der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt. Anschliessend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschliessend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zugeführt werden.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/24912 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zum Entfernen von COS aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), ~~sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren.~~

15

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergase, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

Bei den hier in Rede stehenden Flüssigkeits- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl handeln. Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben aufgeführten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitgeführtem Wasser. In wässriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken daher korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H₂S), extrem toxisch.

Auch der CO₂-Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von CO₂ den Brennwert des Gases verringern und gegebenenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

45

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauer gas enthaltende Fluidgemisch mit einem
5 organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

15 Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauer gas lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).
20

Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauer gas in einfacher entfernbare Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauer gasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA).
25
30
35

Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO₂-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm_v CO₂). Für das Entfernen von H₂S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO₂-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der Lösung zum Entfernen von H₂S durch eine beschleunigte Absorption von CO₂ stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große
40
45

Mengen and Dampf benötigt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H₂S aus Gasgemischen, die H₂S und CO₂ enthalten.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylalkanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschflüssigkeiten zum Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO₂ und H₂S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 4,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031; CA 1 291 321 und CA 1 295 810. In US 4,336,233 wird auch beschrieben, daß mit einer wässrigen Lösung aus Methyldiethanolamin und Piperazin nur eine teilweise Entfernung von COS aus einem Gasstrom möglich ist. Ferner wird ausgeführt, daß für eine weitgehend vollständige Entfernung von COS dieses vor Durchführung der sog. Aminwäsche in an sich bekannter Weise in einfacher entfernbare Verbindungen wie CO₂ und H₂S umgewandelt werden muß, beispielsweise durch Hydrolyse oder durch Hydrierung, etwa in Anwesenheit von Wasserstoff über Kobalt-Molybdän-Aluminium-Katalysatoren.

COS ist eine Verbindung, die im wesentlichen in Gasen aus partiellen Oxidationen sowie in Erdgas auftritt. In Erdgas resultiert das COS aus der Kondensationsreaktion von CO₂ und H₂S.

Während die Entfernung von CO₂ und H₂S aus Kohlenwasserstoffströmen heute technisch relativ wenig Probleme bereitet, liegt die Hauptgefahr für eine Überschreitung der Spezifikationen für den maximalen Schwefelgehalt in einer unzureichenden Entfernung des COS. COS kann beispielsweise durch den sog. Copper-Strip-Test zur Schwefelbestimmung nachgewiesen werden. Dabei hydrolysiert das

COS zurück zu CO_2 und H_2S und kann damit als H_2S detektiert werden. Bei der Herstellung von Flüssiggasen (liquefied gases), wie LPG oder NLG, kann es zu einer Anreicherung von COS kommen, wenn das Flüssiggas durch Fraktionieren, beispielsweise im Fall von
5 NLG aus Erdgas, separat gewonnen wird. COS reichert sich dann entsprechend seiner Flüchtigkeit in der Propan-Fraktion an, was eine spezielle Propanbehandlung erforderlich macht.

Beim Einsatz von Absorbern wird COS weit schwächer als H_2S absorbiert, so daß der Durchbruch von COS weit vor dem Durchbruch des
10 H_2S erfolgt. Da die üblichen verwendeten Absorber zudem in gewissem Umfang die Kondensation von H_2S und CO_2 zu COS katalysieren, besteht auch bei zunächst weitgehend COS-freiem Gas die Gefahr, daß der Schwefel des H_2S als COS das Adsorptionsbett passiert. Im
15 Falle von Synthesegasen wird das verbleibende COS am sog. Shift-Kontakt zu H_2S umgesetzt und muß in einem weiteren Reinigungsschritt als solches entfernt werden.

20 Zum Entfernen von COS aus schwefelhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedliche Lösungsansätze vorgeschlagen:

Rib et al. beschreiben in "Performance of a Coal Gas Cleanup Process Evaluation Facility", presented at AIChE Spring National
25 Meeting, 9. Juni 1982, eine zweistufige heiße Alkalicarbonat-Wäsche, die auf eine selektive Entfernung von Schwefelkomponenten ausgelegt war. Bei diesem Prozeß konnten maximal 40% des im Erdgas enthaltenen COS entfernt werden.

30 Ferrell et al. beschreiben in "Performance and Modelling of a Hot Potassium Carbonate Acid Gas Removal System in Treating Coal Gas", EPA Report No. EPA/600/7 87/023, November 1987, Kaliumcarbonat-Wäschen zum Entfernen von Sauer gasen aus Gasströmen. Die COS-Absorptionsrate lag bei hohen CO_2 -Absorptionsraten immer deutlich unter den Werten für CO_2 .
35

Um COS weitgehend vollständig aus einem Kohlenwasserstoffgasstrom oder aus einem LPG-Strom zu entfernen, können physikalische Lösungsmittel eingesetzt werden (vergl. "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4, Maddox, Morgan). Derartige Verfahren sind jedoch wegen der hohen Co-Absorptionsraten von länger kettigen Kohlenwasserstoffen in den physikalischen Lösungsmitteln nachteilig, da Wertprodukt entweder verloren geht oder aufwendig zurückgewonnen werden muß.
40

45 In US 4,808,765 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Behandlung von schwefelhaltigen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffströmen beschrieben, bei dem der Fluidstrom zunächst mit ei-

nem Gemisch aus Methyl-diethanolamin (MDEA) als selektivem H_2S -Absorptionsmittel und Diisopropanolamin (DIPA) in Kontakt gebracht wird, welches 50 bis 80% des COS zu H_2S und CO_2 hydrolysiert. Ein Teil des im Fluidstrom verbleibenden COS wird dann in einer Alkali-
5 liaminwäsche in Na_2S bzw. Na_2CO_3 umgewandelt. Schließlich werden in einer wässrigen Alkalilösung das restliche COS und gegebenenfalls im Fluidstrom vorhandene Mercaptane entfernt. Ein derartiger Prozeß, bei dem drei verschiedene Waschlösungen verwendet und jeweils, soweit möglich, separat regeneriert werden, ist apparativ
10 tiv sehr aufwendig und dementsprechend kostenintensiv. Zudem reagiert DIPA, wie auch andere in der Literatur zur Behandlung von LPG vorgeschlagene Amine, wie z.B. AEE oder MEA, irreversibel mit COS, was zu hohen Lösungsmittelverlusten führt. Eine Zurückgewinnung von MEA erfordert beispielsweise einen thermischen Reclaimer.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, ein apparativ möglichst einfaches Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Kohlenwasserstoff-Fluidströmen anzugeben, welches neben CO_2 und H_2S insbesondere COS weitgehend
20 entfernt, so daß vorgegebene Schwefelspezifikationen vorhersagbar und zuverlässig eingehalten werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird demnach ein Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus einem Kohlenwasserstoff Fluidstrom, der CO_2 , COS und gegebenenfalls weitere saure Gase, insbesondere H_2S oder Mercaptane als Verunreinigungen enthält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt,
25 die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS kann mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Anschließend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschließend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zugeführt werden.
30
35
40

Wässrige Alkanolamin-Lösungen, die weniger als 0,4 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthalten, werden üblicherweise zum Entfernen von H_2S und CO_2 verwendet, wie beispielsweise aus der oben erwähnten US 4,336,233 bekannt ist. Allerdings ging man bislang davon aus, daß eine vollständige COS-Entfernung mit diesen Lösungen nicht möglich ist und daher zu-

sätzliche Prozeßschritte vorgesehen werden müssen, wenn auch COS weitgehend, d.h. mehr als 95% des ursprünglichen COS-Gehalts, entfernt werden soll.

- 5 Überraschenderweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nun möglich, durch Verwendung einer höheren Konzentration des als
-
- Aktivator dienenden primären oder sekundären Amins das COS im wesentlichen vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Während bei den bislang verwendeten Aktivatorkon-
- 10 zentrationen COS erst dann in nennenswertem Umfang aus dem Fluidstrom entfernt wird, wenn CO₂ bereits praktisch zu 100% entfernt wird, ermöglicht die Verwendung einer wässrigen Aminlösung mit
-
- 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator eine weitgehend unspezifische Entfernung von CO₂ und COS.
- 15 Bei vorgegebenen Prozeßparametern wird also der gleiche prozentuale Anteil von CO₂ und von COS entfernt.

- Das Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom ist dem Fachmann aber geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Software-Lösungen, die ausgehend von vorgegebenen Anlag
- 20 geparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise eine Aminwäsche so
- 25 ausgelegt werden, daß 99% des im Fluidstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, daß unter diesen Bedingungen auch 99% des im Fluidstrom enthaltenen COS entfernt werden.

- 30 Bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit im erfindungsgemäßen Verfahren 0,8 bis 1,7 mol/l und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators. Bei diesen bevorzugten hohen Aktivatorkonzentrationen ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogar
- 35 eine selektive Entfernung von COS gegenüber CO₂ möglich, d.h. es wird ein prozentual höherer Anteil COS als CO₂ aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom entfernt. Für eine praktisch vollständige Entfernung von COS ist es also nicht erforderlich, mit einem wenig ökonomischen Überschuß an Waschflüssigkeit zu arbeiten. Mit
- 40 dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte bei höheren Aktivatorkonzentrationen bei zu geringem Lösungsmiteleinsatz sogar ein Durchbruch des CO₂ vor einer Verletzung der COS-Spezifikation beobachtet werden.

- 45 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich, COS weitgehend vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Je nach Aktivatorkonzentration kann sogar erreicht

werden, daß dabei ein in manchen Anwendungsfällen sogar erwünschter Restgehalt an CO_2 im Gasstrom verbleibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gesamtamingehalt 5 der Waschflüssigkeit vorteilhaft 20 bis 70 Gew.%, und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.%.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere 10 für Aminwäschen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 5,877,386 beschrieben, daß TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in 15 LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

Vorteilhaft wird als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder ein gesättigter 5- oder 6-gliedriger N-Heterozyklus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter 20 O und N, enthält. Vorteilhaft ist der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin (MEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethanolamin (DEA), Piperazin, Methylpiperazin oder Morpholin. Als besonders bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin verwendet.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 30 bis 1,7 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, wobei das Alkanolamin vorteilhaft ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin (MDEA) 35 oder Triethanolamin (TEA), und der Aktivator bevorzugt Piperazin oder Methylpiperazin ist.

Durch Verwendung eines an sich bekannten selektiven H_2S -Absorptionsmittels wie MDEA erlaubt die erfindungsgemäße Waschlösung 40 Berdem eine weitgehende Entfernung von H_2S aus dem Gasstrom.

Sollte der Gas- oder LPG-Strom außerdem noch Mercaptane enthalten, so kann dem erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Prozeßstufe anschließen, bei der selektiv Mercaptane aus dem Gasstrom 45 entfernt werden. Dazu kann beispielsweise, wie etwa in dem US-Patent US 4,808,765 beschrieben, eine wässrigen Alkalilösung (NaOH) verwendet werden. Mercaptane lassen sich auch, wie in dem US-Pa-

tent 4,462,968 beschrieben, mit Hilfe einer Waschlösung entfernen, die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen, in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

30

Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

- 45 Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-

BEST AVAILABLE COPY

behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vor-
5 entspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungspro-
10 zeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung
15 können bei der Regeneration weitere Sauergergase aus der Waschflüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein Strippungsmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt
20 beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit
25 mit Sauergergasbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungs-
30 kolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen ein abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Ent-
40 spannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teil-

strom der Waschflüssigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.

Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonnen verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauergasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonnen zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippungsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt

Figur 1 ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt;

Figur 2 ein Diagramm, das für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 3,46 mol/l MDEA, die COS-Absorptionsrate in Abhängigkeit von der CO₂-Absorptionsrate darstellt;

- Figur 3 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,39 mol/l MDEA und 0,10 mol/l Piperazin enthält;
- 5 Figur 4 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,20 mol/l MDEA und 0,36 mol/l Piperazin enthält;
- Figur 5 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine erfindungsgemäße Waschflüssigkeit, die 2,77 mol/l MDEA und 0,96 mol/l Piperazin enthält.
- 10

Bezugnehmend auf Figur 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von COS aus einem COS und weitere Sauer-
15 ergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergergase wie H_2S , CO_2 und COS
20 umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in
25 welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergergasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb-
30 oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenbö-
35 den ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensatleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas geleitet wird.

Der von Sauergergasbestandteilen weitgehend befreite Erdgasstrom
40 verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauerghashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauerghase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonne 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeführten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauerghasbestandteile aus der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauerghasbestandteile über eine Leitung 34 in den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 ange-

deutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauergasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 5 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauergase aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauftemperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

15

Im Bereich der Leitungen 43,13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

20

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosseleinrichtungen reguliert werden.

25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen unter Bezugnahme auf die in den Figuren 2 bis 5 dargestellten Diagramme näher erläutert.

Beispiele:

30

Die Absorptionskolonne einer Versuchsanlage wurde mit einer Erdgaszusammensetzung gespeist, die folgende Verunreinigungen enthielt: 3 bzw. 8 Vol.% CO_2 , 10 Vol.% H_2S , zwischen 25 und 150 ppmv COS, zwischen 120 und 160 ppmv Methylmercaptan. Der Betriebsdruck des Absorbers wurde in einzelnen Versuchen variiert und betrug 35 40, 54 oder 60 bar. Die Gas- und Flüssigkeitsdurchsätze wurden abhängig von der jeweiligen Absorberkonfiguration, dem verwendeten Lösungsmittel und den vorgegebenen Betriebsparametern rechnerisch ermittelt, um eine bestimmte CO_2 -Absorptionsrate zu erzielen. 40

Der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit betrug jeweils 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtlösung.

45

In den Diagrammen der Fig. 2 bis 5 ist dargestellt, wieviel Prozent des in dem Gasstrom enthaltenen COS bei einer bestimmten CO₂-Absorptionsrate entfernt werden.

5 Das Diagramm der Fig. 2 zeigt dabei das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe für eine reine MDEA-Lösung mit einer Konzentration von ca. 3,46 mol/l (ca. 40 Gew.%) MDEA.

Man erkennt, daß bis zu sehr hohen CO₂-Absorptionsraten (über 95%
10 CO₂-Entfernung) praktisch kein COS aus dem Gasstrom entfernt werden kann (Absorptionsrate < 20%). Erst bei nahezu vollständiger CO₂-Beseitigung werden nennenswerte Anteile an COS aus dem Gasstrom entfernt. Eine praktisch 100%ige Beseitigung des CO₂ aus dem Gasstrom ist jedoch in wirtschaftlich vertretbarer Weise nicht
15 möglich, so daß Fig. 2 eindrucksvoll belegt, daß eine reine MDEA-Waschflüssigkeit zur COS-Entfernung nicht geeignet ist.

In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung verwendet wurde, die 3,39 mol/l
20 (39,2 Gew.%) MDEA und 0,10 mol/l (0,8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt eine etwas verbesserte Absorptionsfähigkeit für COS. Allerdings bleibt das Problem bestehen, daß ein größerer Anteil an COS praktisch nur bei 100%iger Entfernung von CO₂ aus dem Fluidstrom erreicht werden kann.

25 In Fig. 4 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung mit 3,20 mol/l (37 Gew.%) MDEA und 0,36 mol/l (3 Gew.%) Piperazin verwendet wurde, d.h. eine Lösung mit einer Aktivatorkonzentration, die etwas unterhalb des
30 erfindungsgemäß vorgeschlagenen Bereichs liegt. Man erkennt bereits eine weitgehend unselektive Entfernung von CO₂ und COS bis zu Absorptionsraten von ca. 80%, d.h. wenn ca. 30 bis 80% des in dem Gasstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden, so werden bei diesen Betriebsparametern auch 30 bis 80% des im Gasstrom enthaltenen
35 COS entfernt. Das Diagramm zeigt jedoch auch, daß wiederum praktisch 100% des CO₂ entfernt werden muß, um mehr als 90% COS aus dem Erdgasstrom entfernen zu können. Eine weitgehend vollständige Entfernung von COS aus dem Gasstrom ist unter diesen Bedingungen nur mit einer sehr unwirtschaftlichen Überschußfahrweise des Pro-
40 zesses möglich.

Zur weitgehend vollständigen Entfernung von COS, d.h. zu Entfernung von mehr als 95% COS aus dem Gasstrom, wird daher erfindungsgemäß vorgeschlagen eine Waschlösung mit einem Aktivatorgehalt von mehr als 0,4 mol/l zu verwenden. Die in Fig. 5 dargestellten Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe bestätigen eindrucksvoll die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da-

bei wurde eine wässrige Waschflüssigkeit verwendet wurde, die 2,77 mol/l (32 Gew.%) MDEA und 0,96 mol/l (8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt hier, daß COS selektiv besser als CO₂ aus dem Gasstrom entfernt wird.

5

Erfordert beispielsweise die Einhaltung internationaler Schwefelspezifikationen eine Entfernung von mehr als 95% COS aus einem Erdgasstrom, so kann dies, wie man dem Diagramm der Fig. 5 entnimmt, bereits bei einer CO₂-Absorptionsrate von unter 95% erreicht werden. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren also möglich, COS bis zum Erreichen der erforderlichen Schwefelspezifikationen zu entfernen, ohne daß CO₂ vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden muß.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren koppelt die COS-Absorptionsrate an die Absorptionsrate von CO₂. Es kann daher für CO₂- und H₂S-Entfernung mittels Aminwäschen kommerziell erhältliche Software zur Bestimmung der für die weitgehende COS-Entfernung erforderlichen Betriebsparameter verwendet werden. Werden beispielsweise die Be-

20 tribsparameter berechnet, die eine 95%ige Beseitigung von CO₂ ermöglichen, so wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens unter diesen Bedingungen auch mindestens 95% des im Gasstrom enthaltenen COS entfernt.

25 Im Diagramm der Fig. 5 erkennt man außerdem, daß die Variation des CO₂-Gehalts des Gasstroms keinen Einfluß auf das Absorptionsverhältnis von COS und CO₂ hat: Die als Quadrate dargestellten Meßpunkte wurden bei einem CO₂ Gehalt von 8 Gew.% ermittelt, während die als Rauten dargestellten Meßpunkte einem CO₂ Gehalt von 3

30 Gew.% entsprechen. Beide Meßreihen liegen auf derselben Kurve.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus
5 einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, der CO₂, COS und gegebenen-
falls weitere saure Gase, insbesondere H₂S oder Mercaptane,
als Verunreinigungen enthält, wobei man
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extrak-
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt
10 bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5
bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-
Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären
Amins als Aktivator enthält,
COS im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom
15 entfernt, und
den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und
die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und
aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Waschflüssigkeit 0,8 bis 1,7 mol/l und bevorzugt zwischen 0,8
und 1,2 mol/l des Aktivators enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit 20
bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin
verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Triethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
40 zeichnet, daß man als Aktivator ein primäres oder sekundäres
Alkanolamin oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome,
ausgewählt unter O und N, enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin.

5

9. Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 bis 1,7, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.

10

10. Waschflüssigkeit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin oder Triethanolamin ist.
11. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.

15

20

25

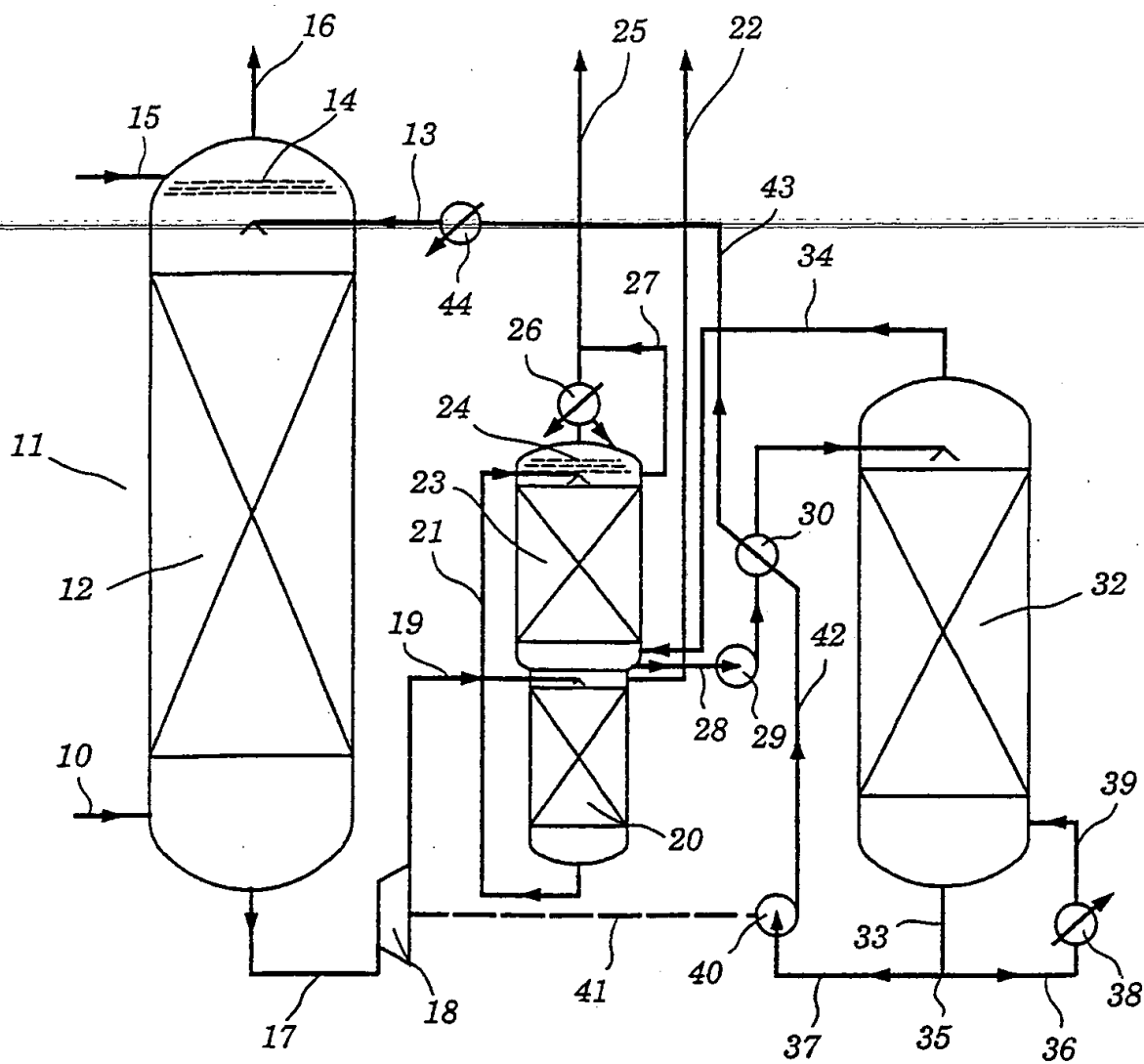
30

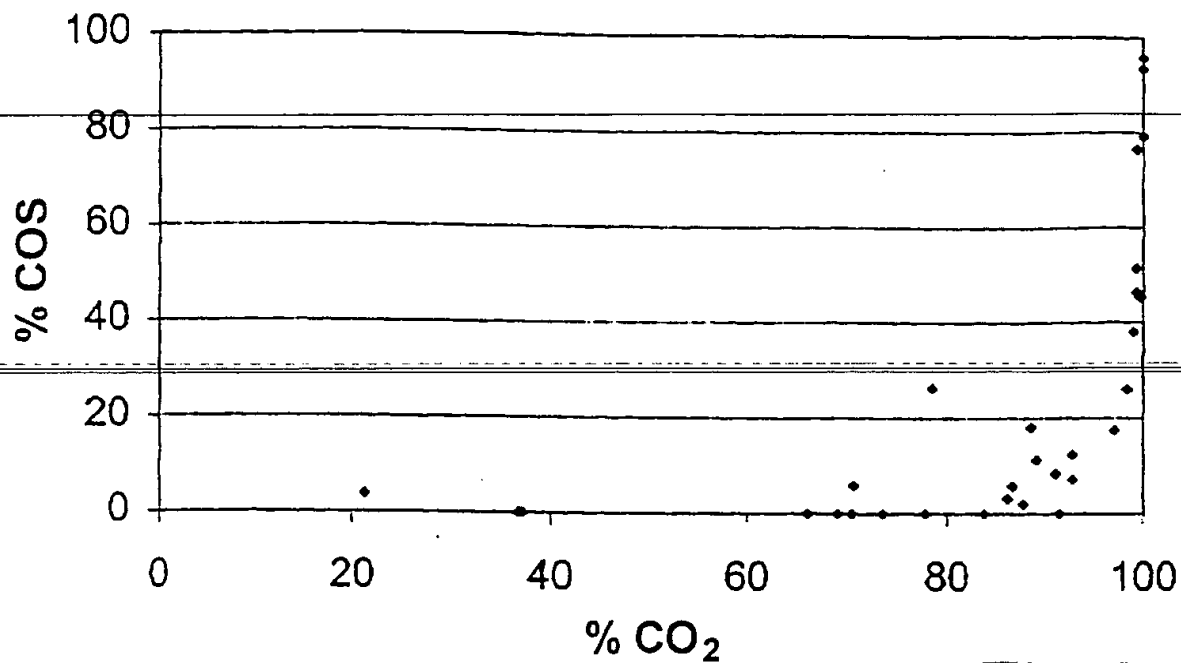
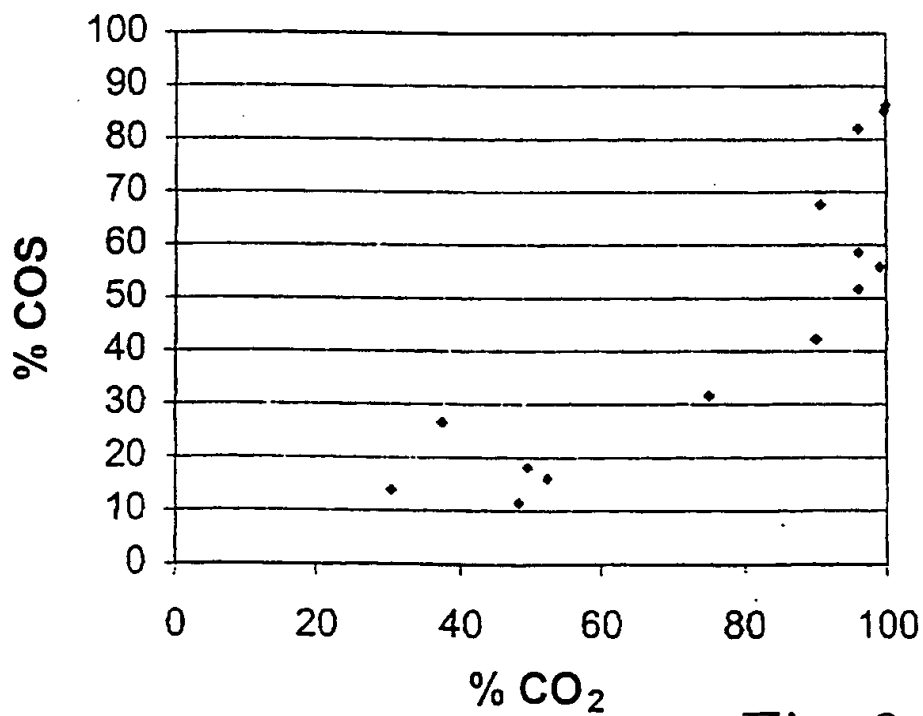
35

40

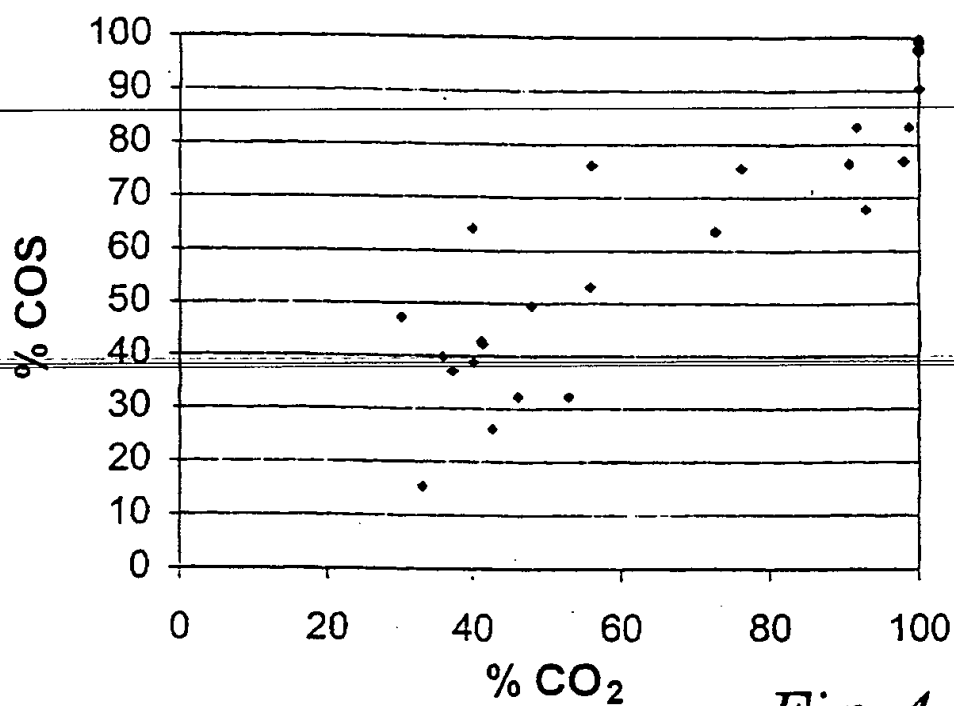
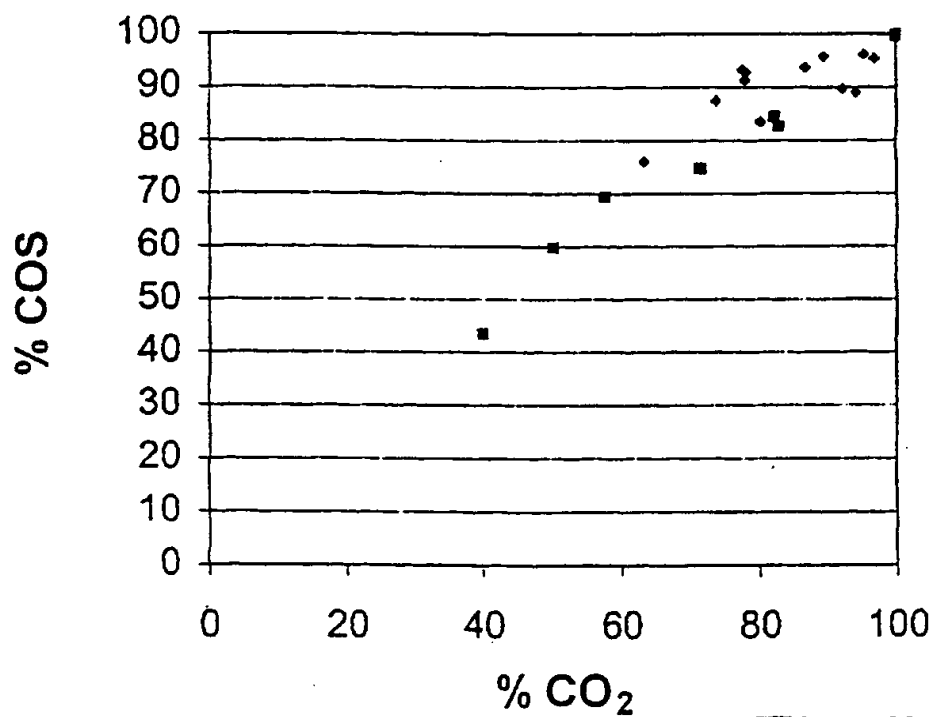
45

BEST AVAILABLE COPY

*Fig. 1*

*Fig. 2**Fig. 3*

BEST AVAILABLE COPY

*Fig. 4**Fig. 5*

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 00/09704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) cited in the application column 2, line 14 -column 4, line 10	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9 November 2000 (2000-11-09) page 3, paragraph 4 -page 8, paragraph 3; claims 1,8	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) column 1, line 14 -column 1, line 19 column 4, line 17 -column 4, line 59; examples 5,6	1-7,9,10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

13/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doolan, G

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Journal Application No

PCT/EP 00/09704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 999 031 A (GERHARDT ET AL) 12 March 1991 (1991-03-12)	9-11
	column 3, line 31 - column 3, line 44 <u> </u>	

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information patent family members

Int. Application No

PCT/EP 00/09704

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4336233 A	22-06-1982	DE 2551717 A	02-06-1977
		AT 365942 B	25-02-1982
		AT 854176 A	15-07-1981
		BE 848483 A	18-05-1977
		CA 1090098 A	25-11-1980
		CS 219323 B	25-03-1983
		ES 453391 A	16-03-1978
		FR 2332049 A	17-06-1977
		GB 1560905 A	13-02-1980
		JP 1355979 C	24-12-1986
		JP 52063171 A	25-05-1977
		JP 61019286 B	16-05-1986
		NL 7612855 A, B,	23-05-1977
WO 0066249 A	09-11-2000	NONE	
US 5348714 A	20-09-1994	FR 2631852 A	01-12-1989
		FR 2631853 A	01-12-1989
		FR 2640157 A	15-06-1990
		US 5366709 A	22-11-1994
		AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994
		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		JP 2925619 B	28-07-1999
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5277885 A	11-01-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
		DD 283777 A	24-10-1990
		NO 932630 A	24-01-1994
US 4999031 A	12-03-1991	DE 3828227 A	22-02-1990
		AT 81992 T	15-11-1992
		CA 1320038 A	13-07-1993
		DE 58902611 D	10-12-1992
		EP 0359991 A	28-03-1990
		ES 2036004 T	01-05-1993
		JP 2111414 A	24-04-1990
		JP 3091759 B	25-09-2000
		NO 893322 A, B,	20-02-1990

BEST AVAILABLE COPY

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 14 -Spalte 4, Zeile 10 ---	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 3, Absatz 4 -Seite 8, Absatz 3; Ansprüche 1,8 ---	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20. September 1994 (1994-09-20) Spalte 1, Zeile 14 -Spalte 1, Zeile 19 Spalte 4, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 59; Beispiele 5,6 --- -/-	1-7,9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bedienstater

Doolan, G

PCT/EP 00/09704

Kategorie°

Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile

Betr.	Anspruch Nr.
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

X

US 4 999 031 A (GERHARDT ET AL)
12. März 1991 (1991-03-12)

9-11

Spalte 3, Zeile 31 -Spalte 3, Zeile 44

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4336233 A	22-06-1982	DE 2551717 A	02-06-1977
		AT 365942 B	25-02-1982
		AT 854176 A	15-07-1981
		BE 848483 A	18-05-1977
		CA 1090098 A	25-11-1980
		CS 219323 B	25-03-1983
		ES 453391 A	16-03-1978
		FR 2332049 A	17-06-1977
		GB 1560905 A	13-02-1980
		JP 1355979 C	24-12-1986
		JP 52063171 A	25-05-1977
		JP 61019286 B	16-05-1986
		NL 7612855 A,B,	23-05-1977
WO 0066249 A	09-11-2000	KEINE	
US 5348714 A	20-09-1994	FR 2631852 A	01-12-1989
		FR 2631853 A	01-12-1989
		FR 2640157 A	15-06-1990
		US 5366709 A	22-11-1994
		AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994
		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		JP 2925619 B	28-07-1999
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5277885 A	11-01-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
		DD 283777 A	24-10-1990
		NO 932630 A	24-01-1994
US 4999031 A	12-03-1991	DE 3828227 A	22-02-1990
		AT 81992 T	15-11-1992
		CA 1320038 A	13-07-1993
		DE 58902611 D	10-12-1992
		EP 0359991 A	28-03-1990
		ES 2036004 T	01-05-1993
		JP 2111414 A	24-04-1990
		JP 3091759 B	25-09-2000
		NO 893322 A,B,	20-02-1990

BEST AVAILABLE COPY